

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-73405
(P2003-73405A)

(43) 公開日 平成15年3月12日 (2003.3.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース (参考)
C 0 8 F 2/18		C 0 8 F 2/18	4 J 0 1 1
2/44		2/44	C 4 J 0 2 6
246/00		246/00	4 J 1 0 0
291/00		291/00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-267631(P2001-267631)

(22) 出願日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(71) 出願人 000002440

積水化成工業株式会社

大阪市北区西天満二丁目4番4号

(72) 発明者 野口 雄司

滋賀県甲賀郡水口町泉1259

(72) 発明者 佐久間 到

大阪府豊中市東泉丘4-3-2-402

(74) 代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

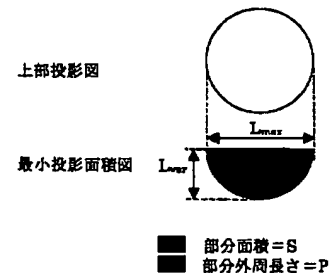
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂粒子の製造方法およびその方法により得られる樹脂粒子

(57) 【要約】

【課題】 用途に応じて様々な特性をもった樹脂粒子を得ることを課題とする。

【解決手段】 重合性単官能性ビニルモノマー70～99.5重量部と、重合性多官能性ビニルモノマー0.5～30重量部とのモノマー混合物100重量部に、該モノマー混合物と共重合性を有さず、25℃における粘度が10～1,000,000cStである疎水性の液状化合物5～50重量部を均一に混合し、水系懸濁重合させ、得られる生成物を単離し、該生成物を、前記疎水性の液状化合物と相溶性を有する溶剤で処理することの特徴とする樹脂粒子の製造方法により、上記の課題を解決する。



$$\text{円形度} = 4 \times S / (L_{\max}^2 \times \pi)$$

$$\text{縦横比} = L_{\max} / L_{\min}$$

$$\text{凹凸度} = P^2 / (4 \times S \times \pi)$$

S : 樹脂粒子の投影面積

L_{\max} : 投影樹脂粒子の最大幅

L_{\min} : 投影樹脂粒子の最大垂直長

P : 投影樹脂粒子の周囲長

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合性単官能性ビニルモノマー70～99.5重量部と、不飽和有機酸アリルエステルモノマー、脂肪族ジカルボン酸ジビニルエステルモノマーおよび（メタ）アクリル酸ビニルエステルモノマーから選ばれる重合性多官能性ビニルモノマー0.5～30重量部とのモノマー混合物100重量部に、該モノマー混合物と共重合性を有さず、25℃における粘度が10～1,000,000cStである疎水性の液状化合物5～50重量部を均一に混合し、水系懸濁重合させ、得られる生成物を単離し、該生成物を、前記疎水性の液状化合物と相溶性を有する溶剤で処理することを特徴とする樹脂粒子の製造方法。

【請求項2】 疎水性の液状化合物が、オルガノポリシロキサンまたはパラフィンである請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 請求項1または2に記載の製造方法により得られる樹脂粒子。

【請求項4】 円形度が0.3～0.8であり、縦横比が1.2～2.0であり、凹凸度が1.1～1.6である請求項3に記載の樹脂粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、LCDスペーサー・銀塩フィルム用表面改質剤・磁気テープ用フィルム改質剤・感熱紙走行安定剤・トナー等の電子工業分野、インク・接着剤等の化学分野、抗原抗体反応検査用粒子等の医療分野、液状またはパウダー状化粧品に含有される滑り剤・体質顔料等の化粧品分野、低収縮化剤・紙・歯科材料・樹脂改質剤等の一般工業分野に適した、特異な形状を有する樹脂粒子の製造方法およびその方法により得られる樹脂粒子に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】樹脂粒子は、プラスチックの耐衝撃強度および引張り強度等の材料力学上の特性を向上させたり、現像剤の荷電性を維持したままでのクリーニング特性、塗料の艶消し性および隠蔽性を向上させたり、液状やパウダー状の化粧品に配合して化粧品の肌への滑り性を向上させたりする等の多様な目的で使用されている。

【0003】樹脂粒子は、粉碎法および乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法、分散重合法等によって製造されるため、通常、不定形な樹脂粒子が球状の樹脂粒子しか得られず、化粧品の肌への滑り性、塗料の艶消し性、隠蔽性等の向上が求められている用途には利用することができなかった。

【0004】このような問題に鑑み、特許第2723911号公報では、特定の条件下での乳化重合法により得られた窪みを有する扁平状樹脂粒子が開示されている。しかしながら、乳化重合法では、5μm以上の大きさの

扁平状樹脂粒子を得ることが困難であり、樹脂粒子の用途が限られていた。

【0005】また、特許第2849146号公報では、板状非球状樹脂粒子が開示され、特開平5-317688号公報では、疎水性の液状化合物の存在下で、懸濁重合法により得られたお椀状樹脂粒子およびその製造方法が開示されている。しかしながら、これら公報に記載の樹脂粒子は、いずれも中空粒子であり、強い散乱光を発生すること、特定の樹脂組成を有すること等から、光線透過性、集光性等の光学特性、および樹脂粒子の塗膜担持時の滑り性等の摩擦特性、付着性あるいは固着性、プラスチックの耐衝撃強度や引張り強度等の材料力学上の物性、クリーニング特性、塗料の艶消し性、隠蔽性等の様々な特性を向上させるには不十分であった。

【0006】また、特開平5-317688号公報では、樹脂粒子の構造上、疎水性の液状化合物の除去が非常に困難であり、疎水性の液状化合物が樹脂粒子中に残存したままなので、樹脂粒子の形状がお椀状になり、滑り性や、集光性、光透過性等の光学特性の向上が達せられなかった。

【0007】さらに、特公平6-53805号公報では円板状粒子およびその製造方法が、特開平7-157672号公報では中空非球状粒子およびその製造方法がそれぞれ開示されている。これらの樹脂粒子は、特異な形状ではあるものの、いずれも板状であるために、例えばタルク、マイカ等の従来の板状無機化合物と比較して、滑り性および光拡散性等の顕著な向上は見られない。また、樹脂粒子の製造方法が特殊なため、工業的規模で生産し、使用することはコスト上困難であった。以上のことから、様々な使用目的に適し、様々な特性を向上させた樹脂粒子、およびかかる樹脂粒子の工業的な製造方法の開発が望まれていた。

【0008】本発明は、このような要望に応えるべくなされたものであり、様々な用途に応じて、光散乱性、集光性等の光学特性、樹脂粒子の塗膜担持時の滑り性等の摩擦特性、付着性、固着性、プラスチックの耐衝撃強度および引張り強度等の材料力学上における物性、現像剤の荷電性を維持したままでのクリーニング特性、塗料の艶消し性および隠蔽性等の様々な特性をもった樹脂粒子と、該樹脂粒子を低コストで得ることのできる製造方法とを提供することを課題とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、重合性単官能性ビニルモノマー70～99.5重量部と、不飽和有機酸アリルエステルモノマー、脂肪族ジカルボン酸ジビニルエステルモノマーおよび（メタ）アクリル酸ビニルエステルモノマーから選ばれる重合性多官能性ビニルモノマー0.5～30重量部とのモノマー混合物100重量部に、該モノマー混合物と共重合性を有さず、25℃における粘度が10～1,000,000cStで

ある疎水性の液状化合物5～50重量部を均一に混合し、水系懸濁重合させ、得られる生成物を単離し、該生成物を、前記疎水性の液状化合物と相溶性を有する溶剤で処理することを特徴とする樹脂粒子の製造方法が提供される。また、本発明によれば、上記方法により得られる樹脂粒子が提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の樹脂粒子の製造方法について詳細に説明する。本発明の方法で用いられる重合性単官能性ビニルモノマーは、後述する疎水性の液状化合物と均一に混合溶解し、疎水性の液状化合物と重合反応あるいは架橋反応等の反応性を有さないものであれば、何ら限定されない。

【0011】そのような重合性単官能性ビニルモノマーとしては、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*n*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン等のスチレンおよびその誘導体、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン不飽和モノオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸-*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル等のアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイ

ソプロベニルケトン等のビニルケトン類、*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドン等の*N*-ビニル化合物、ビニルナフタリン塩等が挙げられる。

【0012】中でも、本発明の効果が顕著であることから、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、スチレンが好ましい。これらの重合性単官能性ビニルモノマーは、それぞれ単独で、または2種以上を組合せて使用することができる。

【0013】本発明の方法で用いられる重合性多官能性ビニルモノマーは、不飽和有機酸アリルエステルモノマー、脂肪族ジカルボン酸ジビニルエステルモノマーおよび(メタ)アクリル酸ビニルエステルモノマーから選ばれる。不飽和有機酸アリルエステルモノマーとしては、例えばメタアクリル酸アリル、アクリル酸アリル、シアヌル酸トリアリル、桂皮酸アリル、ソルビン酸アリル、マレイン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、フマル酸ジアリル等が挙げられる。中でも、本発明の効果が顕著であることから、(メタ)アクリル酸アリル、桂皮酸アリルが好ましい。脂肪族ジカルボン酸ジビニルエステルモノマーとしては、例えばアジピン酸ジビニル等が挙げられる。以上の重合性多官能性ビニルモノマーは、それぞれ単独で、または2種以上を組合せて使用することができる。

【0014】本発明で用いられるモノマーである重合性単官能性ビニルモノマーと重合性多官能性ビニルモノマーとの混合物を、以下「モノマー混合物」という。重合性多官能性ビニルモノマーの添加量は、モノマー混合物100重量部中、0.5～30重量部が好ましく、0.5～20重量部がさらに好ましい。重合性多官能性ビニルモノマーの添加量が0.5重量部を下回ると、得られる樹脂粒子の耐溶剤性が低くなる。また、その添加量が30重量部を上回ると、凝集体粒子や不定形粒子を形成しやすい。

【0015】モノマー混合物には、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、水酸化鉄、酸化クロム、水酸化クロム、群青、紺青、マンガニバイオレット、群青紫、チタンブラック、カーボンブラック、アルミニウム粉、雲母チタン、オキシ塩化ビスマス、酸化鉄処理雲母チタン、紺青処理雲母チタン、カルミン処理雲母チタン、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、ゼオライト、アルミナ、タルク、マイカ、ベントナイト、カオリン、セリサイト等の無機顔料や、タートラジン、サンセットエロFCF、ブリリアントブルーFCF等のアルミニウムレーキ、ジルコニウムレーキ、バリウムレーキ、ヘリンドンピンクCN、リゾールルビンBCA、レーキレッドCBA、フタロシアニンブルー、パーマメントオレンジ等の有機顔

料などを適宜添加してもよい。

【0016】また、モノマー混合物には重合開始剤を添加してもよい。重合開始剤としては、通常、懸濁重合に用いられる油溶性の過酸化物系重合開始剤あるいはアゾ系重合開始剤が挙げられる。

【0017】過酸化物系重合開始剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化オクタノイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、キュメンハイドロパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、 α -ブチルヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド等が挙げられる。

【0018】アゾ系重合開始剤としては、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 3-ジメチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 3, 3-トリメチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-イソプロピルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリン酸)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート等が挙げられる。

【0019】重合開始剤の中でも2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどを用いれば、目的とする樹脂粒子が得られやすいので好ましい。重合開始剤の使用量は、モノマー混合物に対して、0.01~10重量%程度が好ましく、0.1~5.0重量%程度がさらに好ましい。

【0020】本発明の方法で用いられる疎水性の液状化合物は、前記のモノマー混合物と共重合性を有さない。さらに具体的には、疎水性の液状化合物は、水系懸濁重合時に、モノマー混合物中に存在する官能基と架橋反応せず、さらには媒体である水によって変質せず、加水分解反応等の反応を起こさない。

【0021】また、疎水性の液状化合物は、25℃における粘度が10~1,000,000cStであり、好ましくは100~100,000cStである。疎水性の液状化合物の25℃における粘度が10cStを下回ると、樹脂粒子の異形化が生じにくい。また、その粘度が1,000,000cStを上回ると、モノマー混合物への溶解が困難になる。

【0022】このような疎水性の液状化合物としては、例えばオルガノポリシロキサンまたはパラフィン等が挙げられる。オルガノポリシロキサンとしては、例えばジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、メ

チルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、各種変性ポリシロキサン等のポリシロキサン類が挙げられる。中でも、本発明の効果が顕著であることから、25℃における粘度が500~10,000cStであるジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサンが好ましい。

【0023】パラフィンとしては、炭素鎖が直鎖状、分岐状または環状のいずれでも構わないが、炭素数が20以上のものが好ましく、炭素数が30~50で25℃において液状のものがさらに好ましい。このようなパラフィンとしては、例えばn-パラフィン、イソパラフィン、単環シクロパラフィン、二環シクロパラフィン、流動パラフィン等が挙げられる。

【0024】疎水性の液状化合物の添加量は、モノマー混合物100重量部に対して、5~50重量部が好ましく、5~20重量部がさらに好ましい。疎水性の液状化合物の添加量が5重量部を下回ると、得られる樹脂粒子の形状が略球状となる。また、その添加量が50重量部を上回ると、目的とする特異な形状の樹脂粒子が得られ

【0025】モノマー混合物と疎水性の液状化合物とを均一に混合するには、特に限定されないが、例えば、プロベラ翼、マグネチックスターラー、振とう機、超音波分散器等を用いて行なわれる。

【0026】本発明の方法における水系懸濁重合では、懸濁樹脂粒子の安定化を図るために、通常、モノマー混合物及び疎水性の液状化合物(油相)の合計量100重量部に対して、水100~1000重量部程度からなる水相が分散媒体として用いられる。

【0027】水相には懸濁安定剤が添加されていてもよい。懸濁安定剤としては、特に限定されないが、例えば第三リン酸カルシウム等のリン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛等のリン酸塩、ピロリン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸アルミニウム、ピロリン酸亜鉛等のピロリン酸塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、コロイダルシリカ等の難水溶性無機化合物の分散安定剤等が挙げられる。中でも、第三リン酸カルシウムや複分解生成法によるピロリン酸マグネシウムあるいはピロリン酸カルシウム、コロイダルシリカを用いれば、目的とする樹脂粒子を安定して得ることができる。

【0028】これら懸濁安定剤は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ用いてもよく、得られる樹脂粒子の粒子径と重合時の分散安定性を考慮して、その種類が適宜選択される。懸濁安定剤の添加量は、特に限定されないが、分散媒体に対して、通常、0.5~15重量%程度が好ましい。

【0029】また、水相には、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性イオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等の界面活性剤が添加されていてもよい。アニオン性界面活性剤としては、例えばオレイン酸ナトリウム、ヒマシ油カリ等の脂肪酸油、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム等のアルキル硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等が挙げられる。

【0030】カチオン性界面活性剤としては、例えばラウリルアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等のアルキルアミン塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩等が挙げられる。両性イオン界面活性剤としては、例えばラウリルジメチルアミンオキサイド等が挙げられる。

【0031】ノニオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー等が挙げられる。

【0032】これらの界面活性剤は、それぞれ単独で、または2種以上を組合わせて用いてもよく、得られる樹脂粒子の重合時の分散安定性を考慮して、適宜選択される。界面活性剤の添加量は、特に限定されないが、水に対して、通常、0.001~0.1重量%程度である。

【0033】また、水相には、重合禁止剤が添加されていてもよい。重合禁止剤としては、例えば亜硝酸ナトリウム等の亜硝酸塩類、ヒドロキノン類、アスコルビン酸などの水に可溶なラジカル捕捉剤が挙げられる。中でも、本発明の効果が顕著であることから亜硝酸塩類が好ましい。

【0034】本発明の方法においては、水相に油相を加えて、水系懸濁重合が行われるが、油相を加える方法としては、例えば、水相中に油相を直接加え、プロベラ翼等の攪拌力により油相をモノマー滴として水相に分散させる方法、ローターとステーターから構成される高剪断力を利用する分散機であるホモミキサー、もしくは超音波分散機等を用いて分散させる方法等が挙げられる。このとき、モノマー滴同士の衝突や器壁への衝突力を利用したマイクロfluidイザイザー、ナノマイザー等の高圧型分散機やMPG（マイクロポーラスガラス）多孔膜を通して油相を水相中に圧入させる等の方法によって分散せれば、粒子径をより均一に揃えられるので好ましい。

【0035】次いで、球状のモノマー滴である油相を水相に分散させた分散液を加熱することにより、水系懸濁重合を開始する。重合反応中は、分散液を攪拌するのが好ましく、その攪拌は、例えば、モノマー滴の浮上や重合後の樹脂粒子の沈降を防止できる程度に緩く行えばよい。重合反応の温度は30~100℃程度が好ましく、40~80℃程度がさらに好ましい。反応温度を保持する時間は、0.1~20時間程度が好ましい。

【0036】なお、疎水性の液状化合物または重合性単官能性ビニルモノマーの沸点が重合温度付近あるいは重合温度以下である場合には、疎水性の液状化合物または重合性単官能性ビニルモノマーが揮散しないように、モノマー混合物をオートクレープ等の耐圧重合設備を使用して、密閉下あるいは加圧下で重合させるのが好ましい。

【0037】重合反応終了後、所望により、懸濁安定剤を塩酸等により分解し、生成した樹脂粒子を、吸引濾過、遠心分離、遠心濾過等の操作により分散液から単離する。さらに、得られた樹脂粒子の含水ケーキを水洗し、乾燥後、目的の樹脂粒子を得る。

【0038】このようにして得られた樹脂粒子は、疎水性の液状化合物を付着しているため、疎水性の液状化合物とは相溶性を有するが、樹脂粒子は溶解しないような溶剤を用いて洗浄等の処理をすることにより、樹脂粒子に付着する疎水性の液状化合物を除去する。

【0039】このような溶剤としては、疎水性の液状化合物および樹脂粒子の種類により適宜選択されるが、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール等のアルコール類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の低級炭化水素類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類等が挙げられる。このような溶剤を用いた処理を所望により繰り返して、目的とする樹脂粒子を得ることができる。

【0040】樹脂粒子の形状は、重合性単官能性ビニルモノマー、重合性多官能性ビニルモノマーおよび疎水性の液状化合物の種類や比重、重合速度ならびに樹脂粒子の粒子径によって調整することが可能であるが、疎水性の液状化合物の使用量によって大きく左右される。重合時を用いる疎水性の液状化合物を、樹脂粒子から除去することにより、後記の形状の樹脂粒子を得ることができる。

【0041】本発明の方法により得られる樹脂粒子は、例えば半球状、基石状、凸レンズ状あるいはそれらに準ずる非球状の形状を有する。具体的には、二つの凸面または一つの凸面と一つの平面とで構成される形状を有する。したがって、本発明の樹脂粒子は、少なくとも一方の面が一つの凸面で形成されるものであるから、通常の

円板状粒子、扁平状粒子および板状粒子には見られない特性、例えば光散乱性、集光性等の光学特性や樹脂粒子の塗膜担持時の滑り性等の摩擦特性を有している。また、本発明の樹脂粒子は、一方の面が凸面であるのに対して、もう一方の面が、平面または曲率半径の大きな凸面であるから、通常の球状粒子には見られない特性、例えば付着性または固着性を有している。

【0042】さらに、本発明の樹脂粒子は、比表面積が同粒子径の通常の球状粒子と比べて大きいと、表面反応性および機能性物質等の担持能力が増大している。また、本発明の樹脂粒子は、形状が非球状であるため、従来の球状粒子、板状粒子、中空粒子、および多孔質粒子ならびに球状粒子の凝集体では期待できなかった独特の光学特性、例えば、集光性、光拡散性、高光透過性、高隠蔽性、艶消し性などを有するばかりでなく、表面改質等によるバインダー中や溶剤中での分散安定性や流動性等の物理特性の向上を期待できる。

【0043】本発明の方法により得られる樹脂粒子は、通常、円形度が0.3~0.8、好ましくは0.5~0.8であり、縦横比が1.2~2.0、好ましくは1.2~1.7であり、凹凸度が1.1~1.6、好ましくは1.1~1.5である。なお、円形度、縦横比、凹凸度は、画像解析手法により測定ないしは算出して得られたものであり、その平均値は数平均値を意味する。

【0044】樹脂粒子の円形度が0.8を上回り、かつ縦横比が1.2を下回り、かつ凹凸度が1.1を下回ると、樹脂粒子は球状または略球状になり易く、滑り性や塗料の艶消し性、隠蔽性等の機能性が向上し難いので好ましくない。また、円形度が0.3を下回り、かつ縦横比が2.0を上回り、かつ凹凸度が1.6を上回ると、樹脂粒子は複雑な不定形形状または板状になり易く、滑り性や塗料の艶消し性、隠蔽性等の機能性が向上し難くなるので好ましくない。

【0045】本発明の方法により得られる樹脂粒子は、通常、1.0~500 μ m程度の最大幅を有し、2.0~100 μ m程度の最大幅を有するものが多く含まれる。樹脂粒子の最大幅の調整は、樹脂粒子の製造工程において、油相と水相との混合条件、懸濁安定剤等の添加量および分散液の攪拌条件や分散条件を変更することにより可能である。

【0046】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【0047】実施例1

水200gに対し、懸濁安定剤として複分解法でピロリン酸マグネシウム5gを生成させた水相を、500mlセパラブルフラスコに入れ、界面活性剤としてラウリル硫酸ナトリウム0.04g、重合禁止剤として亜硝酸ナトリウム0.02gを水相に溶解させた。これとは別に、重合性単官能性ビニルモノマーとしてメタクリル酸

メチル81g、重合性多官能性ビニルモノマーとしてメタクリル酸アリル9g、疎水性の液状化合物としてジメチルポリシロキサン(25℃における粘度1000cSt)10g、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.5gを均一に混合してなる油相を調製した。この油相を上記の水相に加えて、ホモミキサー(IKA社製、商品名:ULTRATURRAX T-25)にて8000rpmで約10秒間攪拌して、油相を水相に微分散させ、分散液を調製した。セパラブルフラスコに攪拌翼、温度計および還流冷却器を取り付け、窒素置換後、60℃の恒温水槽中にフラスコを設置した。フラスコ内の分散液を攪拌速度200rpmで攪拌を継続し、フラスコ内の分散液の温度が60℃になってから10時間懸濁重合を行った。

【0048】次いで、フラスコを恒温水槽から取り出し、フラスコ内を攪拌しながら反応液を室温まで冷却し、スラリーのpHが2程度になるまで塩酸を添加して懸濁安定剤を分解し、生成物(樹脂粒子)を得た。得られた樹脂粒子を、濾紙を用いたブフナー漏斗で吸引濾過し、1.2リットルのイオン交換水で洗浄して懸濁安定剤を除去し、樹脂粒子を単離した。

【0049】吸引濾過後の脱水ケーキを、乾燥した後、シクロヘキサンに分散させ、吸引濾過を数回繰り返して、目的の樹脂粒子を得た。この樹脂粒子の形状を、電子顕微鏡写真および画像解析装置にて観察・測定した。樹脂粒子の電子顕微鏡写真を図2に示し、樹脂粒子の円形度、縦横比、凹凸度を表1に示す。

【0050】なお、樹脂粒子の円形度、縦横比および凹凸度の測定は、マルチイメージアナライザー(ベックマン・コールター株式会社製)を用いて行った。図9に示すように、マルチイメージアナライザーは、樹脂粒子がアパチャーを通過するとき、アパチャーチューブ後方のストロボにより光線を照射し、アパチャーを通過する個々の樹脂粒子の投影画像をCCDカメラにより撮影するものであり、円形度、縦横比、凹凸度等を数平均値として算出する装置である。樹脂粒子の投影画像と各パラメーターの計算式を図1に示す。なお、各実施例および比較例の樹脂粒子の円形度、縦横比、凹凸度の値は、樹脂粒子1000個の測定値の数平均値である。

40 【0051】実施例2

重合性単官能性ビニルモノマーをメタクリル酸メチル72gに、重合性多官能性ビニルモノマーをメタクリル酸アリル8gに、疎水性の液状化合物をジメチルポリシロキサン(25℃における粘度1000cSt)20gに代えた以外は、実施例1と同様にして樹脂粒子を得た。この樹脂粒子の電子顕微鏡写真を図3に示し、樹脂粒子の円形度、縦横比、凹凸度を表1に示す。

【0052】実施例3

重合性単官能性ビニルモノマーをメタクリル酸メチル72gに、重合性多官能性ビニルモノマーをアジピン酸ジ

ビニル8gに、疎水性の液状化合物をジメチルポリシロキサン(25℃における粘度1000cSt)20gに代えた以外は、実施例1と同様にして樹脂粒子を得た。この樹脂粒子の電子顕微鏡写真を図4に示し、樹脂粒子の円形度、縦横比、凹凸度を表1に示す。

【0053】実施例4

重合性単官能性ビニルモノマーをメタクリル酸メチル89.55gに、重合性多官能性ビニルモノマーをメタクリル酸アリル0.45gに、疎水性の液状化合物をパラフィン(25℃における粘度130cSt)10gに代えた以外は、実施例1と同様にして樹脂粒子を得た。この樹脂粒子の電子顕微鏡写真を図5に示し、樹脂粒子の円形度、縦横比、凹凸度を表1に示す。

【0054】実施例5

下記の成分からなる塗布用組成物を調製し、この組成物を、ポリエステル基板上に、ギャップ高さ100μmのアブリケーターを用いて塗布し、熱風乾燥して、光学特性測定用シートを製作した。

バインダー：ポリエステル樹脂(商品名「バイロナルMD-1200」バインダー分34%、東洋紡績株式会社製)・・・100重量部

実施例1の樹脂粒子・・・30重量部

このシートの光学特性(全光線透過率(%)および拡散光透過率(%))を表2に示す。なお、光学特性測定用シートの全光線透過率および拡散光透過率を、ヘイズメーター(日本電色株式会社製のヘイズメーター「NDH2000」)により測定した(JIS-K7105に準拠)。

【0055】実施例6

実施例1の樹脂粒子に代えて実施例2の樹脂粒子を用いた以外は、実施例5と同様にして、光学特性測定用シートを製作した。このシートの光学特性を表2に示す。

【0056】実施例7

実施例1の樹脂粒子に代えて実施例3の樹脂粒子を用いた以外は、実施例5と同様にして、光学特性測定用シートを製作した。このシートの光学特性を表2に示す。

【0057】実施例8

実施例1の樹脂粒子に代えて実施例4の樹脂粒子を用い*

＊た以外は、実施例5と同様にして、光学特性測定用シートを製作した。このシートの光学特性を表2に示す。

【0058】比較例1

重合性単官能性ビニルモノマーをメタクリル酸メチル72gに、重合性多官能性ビニルモノマーをエチレングリコールジメタクリレート8gに、疎水性の液状化合物をジメチルポリシロキサン(25℃における粘度1000cSt)20gに代えた以外は、実施例1と同様にして、樹脂粒子を得た。得られた樹脂粒子は、大きさ5~80μmの凝集体粒子であり、樹脂粒子としての単離は不可能であった。この樹脂粒子の電子顕微鏡写真を図6に示す。

【0059】比較例2

疎水性の液状化合物をジメチルポリシロキサン(25℃における粘度2cSt)10gに代えた以外は、実施例1と同様にして樹脂粒子を得た。得られた樹脂粒子の形状は、略球状であった。この樹脂粒子の電子顕微鏡写真を図7に示し、樹脂粒子の円形度、縦横比、凹凸度を表1に示す。

【0060】比較例3

重合性単官能性ビニルモノマーをメタクリル酸メチル95.5gに、重合性多官能性ビニルモノマーをメタクリル酸アリル4.4gに、疎水性の液状化合物をジメチルポリシロキサン0.1gに代えた以外は、実施例1と同様にして樹脂粒子を得た。得られた樹脂粒子の形状は、略球状であった。この樹脂粒子の電子顕微鏡写真を図8に示し、樹脂粒子の円形度、縦横比、凹凸度を表1に示す。

【0061】比較例4

実施例1の樹脂粒子に代えて比較例2の樹脂粒子を用いた以外は、実施例5と同様にして、光学特性測定用シートを製作した。このシートの光学特性を表2に示す。

【0062】比較例5

実施例1の樹脂粒子に代えて比較例3の樹脂粒子を用いた以外は、実施例5と同様にして、光学特性測定用シートを製作した。このシートの光学特性を表2に示す。

【0063】

【表1】

	円形度	縦横比	凹凸度
実施例1	0.70	1.39	1.35
実施例2	0.59	1.63	1.48
実施例3	0.71	1.40	1.16
実施例4	0.79	1.20	1.35
比較例1	—	—	—
比較例2	0.83	1.13	1.16
比較例3	0.88	1.10	1.11

【0064】

【表2】

	全光線透過率 (%)	拡散光透過率 (%)
実施例5	85.75	77.99
実施例6	86.58	74.21
実施例7	85.97	77.76
実施例8	85.82	76.85
比較例4	80.55	72.85
比較例5	81.28	73.68

【0065】

【発明の効果】本発明の方法により得られる樹脂粒子は、光散乱性、集光性等の光学特性、滑り性等の摩擦特性、付着性、固着性、プラスチックの耐衝撃強度や引張り強度等の材料力学上の物性、クリーニング特性、塗料の艶消し性、隠蔽性等の様々な特性の向上が期待される分野に好適に使用される樹脂粒子の製造が可能である。また、本発明の製造方法によれば、上記の樹脂粒子を安価で容易に製造することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の樹脂粒子の投影画像と各パラメータの計算式を示す図である。

【図2】実施例1で得られた樹脂粒子の電子顕微鏡写真、最小投影面積図および上部投影図である。

*【図3】実施例2で得られた樹脂粒子の電子顕微鏡写真、最小投影面積図および上部投影図である。

【図4】実施例3で得られた樹脂粒子の電子顕微鏡写真、最小投影面積図および上部投影図である。

【図5】実施例4で得られた樹脂粒子の電子顕微鏡写真、最小投影面積図および上部投影図である。

【図6】比較例1で得られた樹脂粒子の電子顕微鏡写真である。

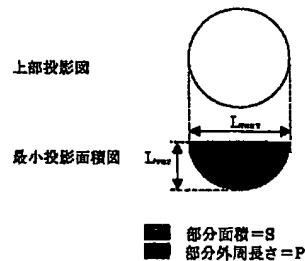
【図7】比較例2で得られた樹脂粒子の電子顕微鏡写真、最小投影面積図および上部投影図である。

【図8】比較例3で得られた樹脂粒子の電子顕微鏡写真、最小投影面積図および上部投影図である。

【図9】マルチイメージアナライザーの構成図である。

*20

【図1】



$$\text{円形度} = 4 \times S / (L_{\max}^2 \times \pi)$$

$$\text{縦横比} = L_{\max} / L_v$$

$$\text{凹凸度} = P^2 / (4 \times S \times \pi)$$

S : 樹脂粒子の投影面積

L_{\max} : 投影樹脂粒子の最大幅

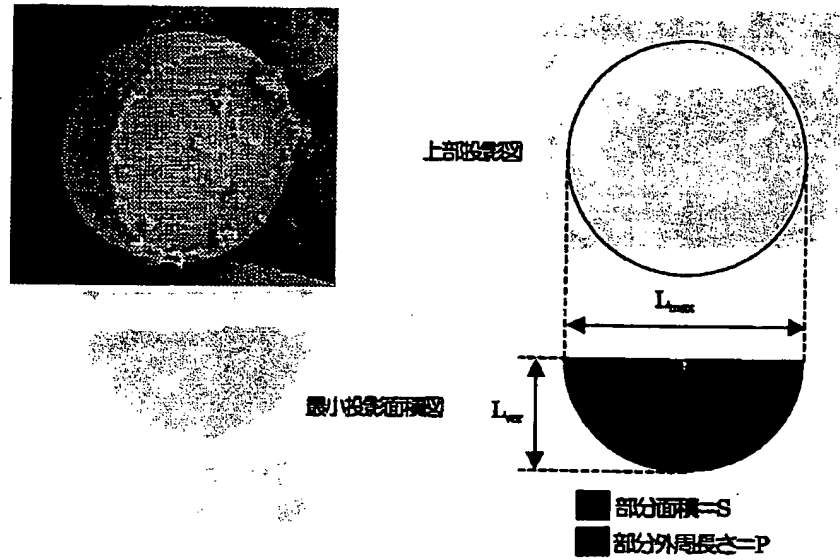
L_v : 投影樹脂粒子の最大垂直長

P : 投影樹脂粒子の周囲長

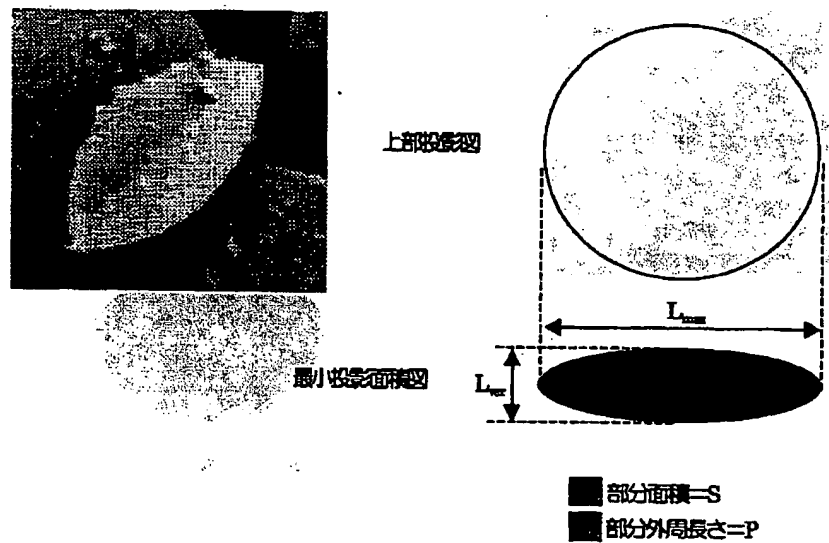
【図6】



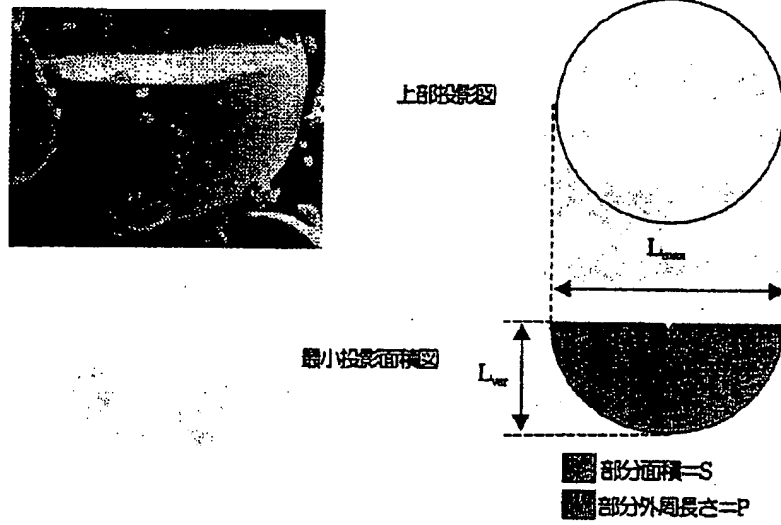
【図2】



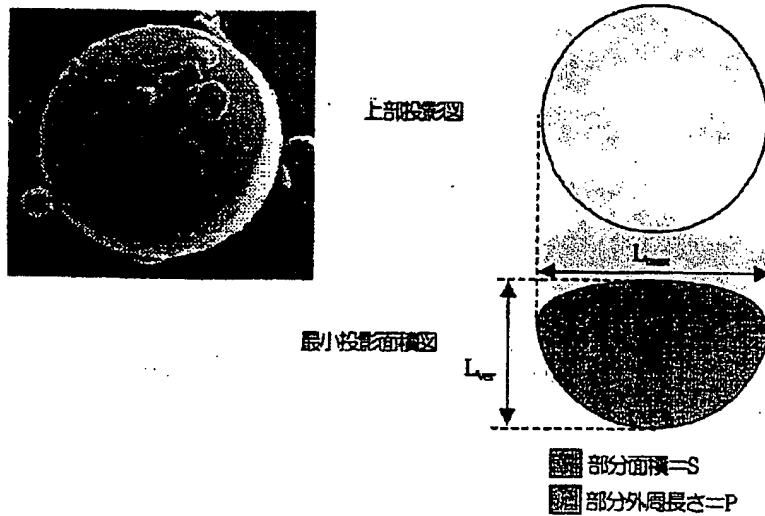
【図3】



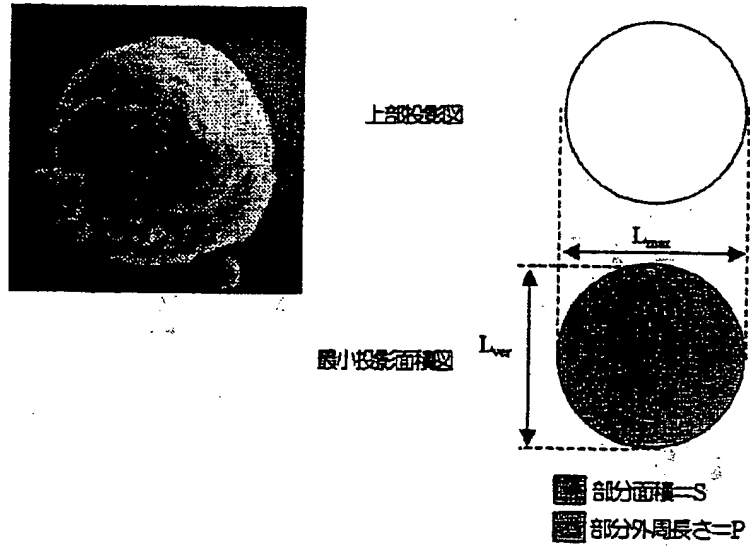
【図4】



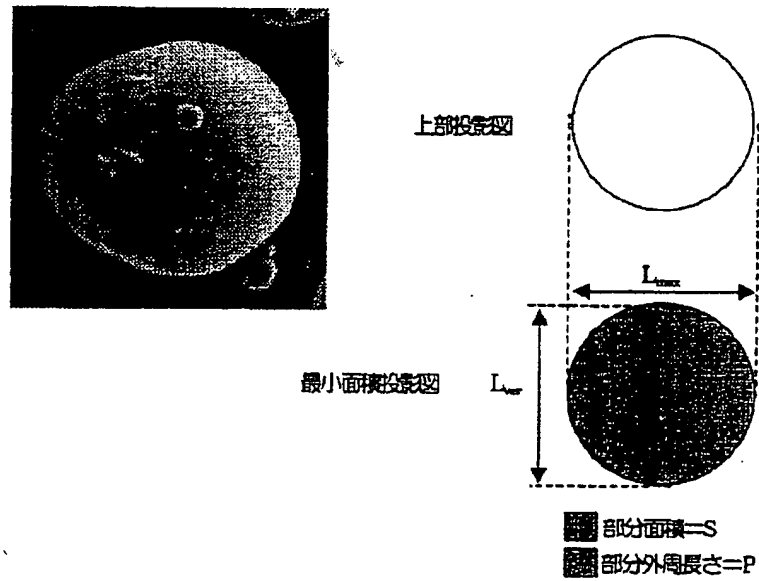
【図5】



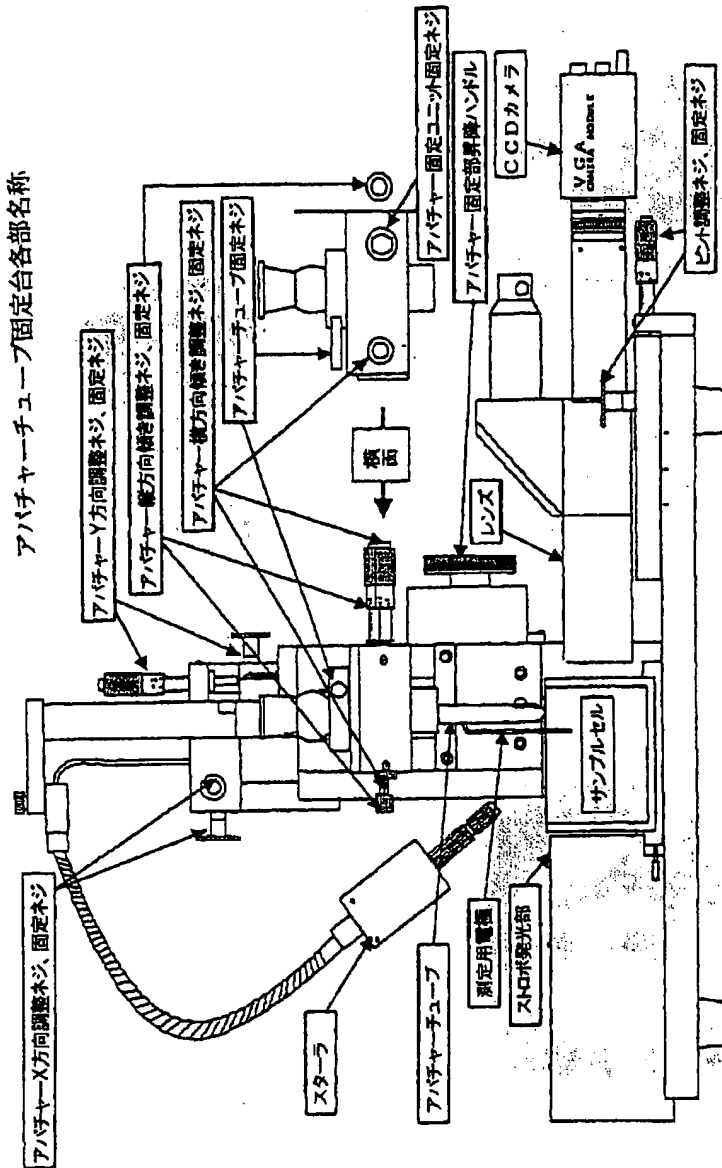
【図7】



【図8】



アバチャ・チューブ固定台各部名称



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J011 JA01 JA14 JB14 JB26 JB27
PA23 PA47 PB40 PC02 PC07
4J026 AA08 AB44 BA02 BA03 BA04
BA05 BA06 BA09 BA10 BA11
BA16 BA19 BA20 BA21 BA22
BA25 BA26 BA27 BA28 BA31
BA34 BA39 BA40 BB01 BB03
BB04 DB03 DB12 DB15 DB29
FA03 FA09 GA06
4J100 AA02P AA03P AA04P AA06P
AB00P AB02P AB04P AB08P
AC03P AC04P AC12P AC23P
AE03P AE04P AE05P AE77Q
AF10P AG02P AG04P AG64Q
AG70Q AH39Q AJ02P AJ09P
AL03P AL04P AL05P AL08P
AL09P AL11P AL24P AL92Q
AM02P AM15P AQ06P AQ08P
BA31P BB01P BC75Q CA04
EA11 FA21 FA39

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.